



ESPEJO FLEXIBLE CONDUCTOR

Autor

José María Viaña Jorge

Tutores

Miguel Anaya Martín

Mauricio Calvo Roggiani

Felipe Mora Gutiérrez

Grado en Física

Agradecimientos:

A mis padres y mi hermana, a los cuales les dedico este trabajo.

A mis amigos y compañeros de facultad, especialmente Pedro, Ayoub y Joseda, por ayudarme y hacerme más amena la travesía universitaria.

Al grupo de Materiales Ópticos Multifuncionales del Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, no solo por su calidad profesional, sino también por su calidad humana.

A Coco y Miguel por brindarme la oportunidad de aprender a hacer ciencia y enseñarme tanto y tan bien.

Abstract

This work displays the realization and the characterization of a highly stretchable conductive Bragg mirror. The photonic structure is made up by the deposition of porous metal oxides layers on top of a flexible substrate. In addition, these porous structures are infiltrated with a conductive polymer to provide it with electrical conductivity.

1. Introducción.	6
1.1 Cristales fotónicos	6
1.2 Cristales fotónicos unidimensionales.....	8
1.3 Porosidad en cristales fotónicos unidimensionales. Infiltración con polímero conductor.....	9
1.4 Flexibilidad.....	10
1.5 Motivación y objetivos del TFG.....	10
2. Materiales y métodos.	11
2.1 Preparación de suspensiones de nanopartículas.....	11
2.1.1 Suspensiones de nanopartículas de dióxido de silicio.....	11
2.1.2 Suspensiones de nanopartículas de dióxido de titanio.....	12
2.2 Spin-coating.....	12
2.3 Poli(dimetilsiloxano).....	13
2.4 Plasma de oxígeno.....	14
2.5 Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) con sal de litio.....	16
2.5.1 PEDOT:PSS.....	16
2.5.2 Sal de bis(trifluorometano)sulfonímida de litio.....	17
2.6 Microscopio electrónico de barrido.....	18
2.7 Espectrofotómetro Bruker IFS-66 FTIR.....	19
2.8 Cary 5000.....	20
2.9 Evaporación de oro.....	22
3. Resultados.	23
3.1 Monocapas.	23
3.1.1 Monocapas de sílice sobre vidrio.....	23
3.1.2 Monocapas de titania sobre vidrio.....	24
3.1.3 Monocapas sobre sustrato flexible.....	25
3.1.4 Conclusiones.....	27
3.2 Estructuras fotónicas.	28
3.2.1 Dependencia con el espesor.....	28
3.2.2 Dependencia con el número de capas.....	30
3.2.3 Cristal fotónico flexible.....	31
3.2.4 Defectos: cometas y estriaciones.....	32
3.2.5 Conclusiones.....	33
3.3 Infiltración.	34
3.3.1 PEDOT:PSS.....	37
3.3.2 PEDOT:PSS más STEC.....	37
3.3.3 Conclusiones.....	41

3.4 Conductividad.	42
3.4.1 Resultados.....	42
3.4.2 Conclusiones.....	43
4. Conclusión.	44
5. Bibliografía.	45

1. Introducción.

En este proyecto se fabricarán cristales fotónicos unidimensionales, en los que su funcionalidad óptica se combina con nuevas propiedades estructurales y eléctricas. Para ello se depositarán de forma periódica capas finas mesoporosas basadas en nanopartículas de diferentes óxidos. La porosidad en las estructuras es un aspecto crucial de la aproximación elegida, ya que servirá para infiltrar un agente líquido en la estructura a fin de modificar sus propiedades. Con esto, se dotará de la capacidad de conducir cargas eléctricas al sistema multicapa. Como cualidad adicional, se depositará el cristal fotónico sobre un sustrato flexible autosoportado, con el propósito de que la muestra final posea todas las cualidades anteriormente mencionadas y además sea fácilmente deformable.

En resumen, en este Trabajo de Fin de Grado (TFG) se presenta la fabricación y caracterización de una estructura fotónica porosa, a la que también denominaremos espejo de Bragg, la cual mediante la infiltración de un polímero adquirirá un carácter de conductor electrónico. Todo ello será sustentado sobre una lámina flexible y transparente, que actuará de soporte y aportará al sistema flexibilidad sin modificar las demás propiedades ópticas y eléctricas, resultando finalmente en un espejo flexible y conductor.

1.1 Cristales fotónicos.

El estudio de los cristales fotónicos comenzó a finales del siglo XX. Fueron Eli Yablonovitch y Sajeev John quienes, en 1987, propusieron la primera estructura fotónica de banda prohibida en tres dimensiones (3D).^{1 2} Buscaban la manera de crear unos estados fotónicos en los que determinadas frecuencias no estuvieran permitidas para poder inhibir la emisión espontánea y observar el fenómeno de la localización de la luz en medios materiales.

Un cristal fotónico es un material que presenta una variación periódica de su índice de refracción (n) en el espacio. Pueden ser unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales, dependiendo de si este varía en una, dos o tres direcciones del espacio (Figura 1.1).³ Reciben este nombre debido a su parecido con una estructura cristalina, ya que esta posee una ordenación de sus átomos de forma periódica en el espacio.

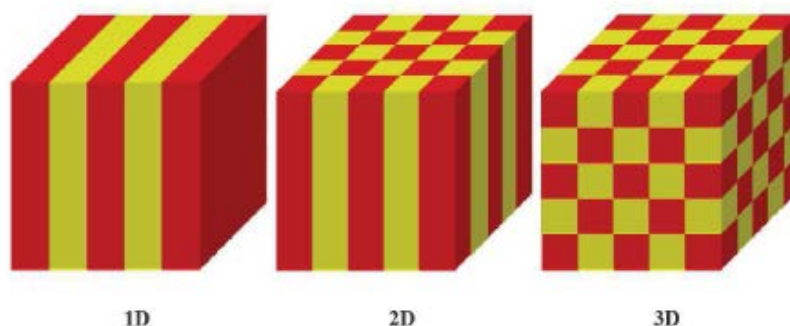


Figura 1.1: Esquema de cristales fotónicos en 1D, 2D y 3D. Los diferentes colores hacen referencia a las distintas constantes dieléctricas (índices de refracción).

El índice de refracción está relacionado con la constante dieléctrica, o permitividad, (ϵ) de la siguiente manera:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde ϵ_0 es la constante dieléctrica y μ_0 , la permeabilidad magnética, en el vacío. Esta variación periódica de la constante dieléctrica hace que la onda electromagnética incidente modifique sus propiedades físicas (amplitud, fase, dirección...) pudiendo ocasionar una onda transmitida en el segundo medio y una onda reflejada en el primero. Si la longitud de onda es del orden del parámetro de red, es decir del orden del tamaño de las celdas unidad, las ondas reflejadas e incidentes darán lugar a fenómenos de interferencia. El alternado de forma periódica de dos materiales con diferente n , pueden conducir a la fabricación de un filtro de una radiación electromagnética determinada. En otras palabras, se creará una banda prohibida (*gap*) que no permitirá que fotones con una determinada energía se propaguen a través de ella. Esto hace que la longitud de onda correspondiente se refleje total o parcialmente (Figura 1.2). La modificación del número de capas y su grosor permite controlar la energía para la cual se desea reflejar la luz, mientras que el resto de longitudes de onda se propaga por el material.

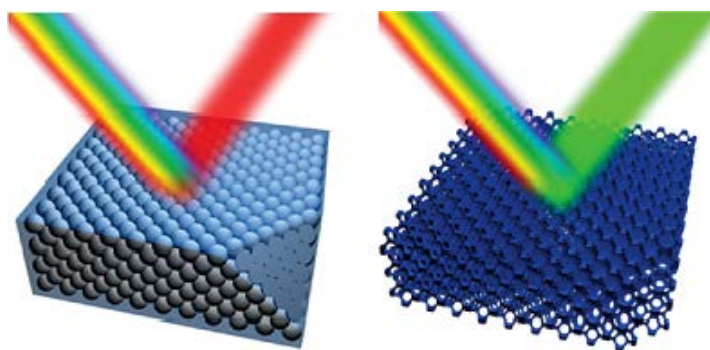


Figura 1.2: Ejemplo de reflexión en cristales fotónicos en 3D para una longitud de onda determinada. En estos casos se encuentran en el visible y son el rojo y el verde.

1.2 Cristales fotónicos unidimensionales.

En este TFG se trabajará con los llamados reflectores (espejos) de Bragg, que son cristales fotónicos en una dimensión, esto es, varias capas superpuestas que varían periódicamente el índice de refracción. En particular, se centra en aquellos realizados con capas de nanopartículas de dióxido de silicio (SiO_2) y dióxido de titanio (TiO_2) conformando la estructura mediante técnicas de deposición en fase líquida, de las que se hablará en el apartado de Materiales y Métodos.

Estas estructuras se caracterizan por poseer un *gap* fotónico para una determinada frecuencia del espectro electromagnético. Si las capas que lo conforman son del orden de las decenas de nanómetros, dicha banda prohibida se encontrará en el visible. A tales frecuencias, cuyo rango abarca desde 390 a 750 nm (Figura 1.3), la onda electromagnética no se puede propagar por el material al no existir estados permitidos, dando lugar a su reflexión. La longitud de onda para la que esta energía no puede propagarse recibe el nombre de longitud de onda de Bragg, λ_B , y viene dada por

$$\lambda_B = \frac{2\Delta}{m} \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2\theta} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde m es el orden de difracción, Δ el parámetro de red de la celda unidad, θ el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra con respecto a la normal y n_{eff} es el índice de refracción efectivo de la estructura que viene dado por la Ecuación 3

$$n_{eff} = \frac{d_1 n_1 + d_2 n_2}{d_1 + d_2} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde d_1 y d_2 representan el espesor de los dos tipos de capas que conforman la estructura. Es una medida del índice de refracción promedio de la celda unidad de la estructura multicapa.⁴

En la Figura 1.3 se presenta el espectro visible completo del ojo humano.



Figura 1.3: Esquemático del espectro visible por el ojo humano.

En particular, cuando el haz incidente es normal a la estructura fotónica, la Ecuación 2 resulta de la siguiente manera para el primer orden difractado:

$$\lambda_B = 2\Delta n_{eff}$$

Ecuación 4

Luego se puede ver que la posición espectral del pico de Bragg es directamente proporcional a n_{ef} ; y este a su vez al grosor de las capas. Luego cuanto más gruesas sean estas, más desplazado estará el pico hacia longitudes de onda mayores (infrarrojo) y en cambio, cuanto más delgadas sean las capas, más próximo estará a longitudes de onda menores (ultravioleta).

En cuanto a la intensidad de los picos de Bragg, es importante mencionar que es directamente proporcional al número de capas depositadas.

En la siguiente imagen (Figura 1.4) se muestran diversos ejemplos de espejos de Bragg. Se aprecian los distintos colores reflejados correspondientes a diversas λ_B .⁵



Figura 1.4: Ejemplos de cristales fotónicos obtenidos variando el parámetro de red.

1.3 Porosidad en cristales fotónicos unidimensionales. Infiltración con polímeros.

Según la IUPAC un material mesoporoso es aquel que presenta en su interior una red de poros de tamaño comprendido entre 2nm y 50nm. Las capas de las estructuras de SiO₂ y TiO₂ que dan lugar a los reflectores de Bragg se forman por la deposición uniforme de nanopartículas aproximadamente esféricas de tamaño nanométrico, dejando huecos del mismo orden de magnitud en cuanto a dimensiones. Debido a la porosidad se han podido infiltrar diversos materiales en una estructura fotónica, como colorantes para celdas solares,⁶ emisores⁷ y polímeros.³

Una opción interesante es la infiltración con monómeros o polímeros estructurales. Esto brinda al sistema fotónico una funcionalidad extra dependiendo del polímero insertado. Recientemente se ha desarrollado una técnica para aumentar la flexibilidad y la extensibilidad de un polímero altamente conductor como es poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato), comúnmente llamado PEDOT:PSS.⁸ A pesar de la capacidad del PEDOT:PSS como electrodo conductor transparente en dispositivos electrónicos, su potencial como conductor extensible no ha sido del todo explotado. El PEDOT:PSS admite la inclusión de potenciadores con dos o más grupos polares los cuales tendrán dos funciones: i) cambiar morfológicamente la estructura del PEDOT:PSS, modificando las cadenas que lo conforman. ii) actuar como dopantes para una mejora en la

conductividad. Un estudio mediante espectroscopía de absorción indica cambios en la estructura química que conforma el polímero al mezclarse con los potenciadores antes mencionados. Estas modificaciones en la conformación propician un aumento en los portadores de carga llegando a mejorar incluso en varios órdenes de magnitud la conductividad dependiendo del potenciador elegido.⁹ La capacidad de este polímero de admitir potenciadores resulta una opción interesante para su introducción en una estructura fotónica.

1.4 Flexibilidad.

La posibilidad de otorgar un carácter flexible a los cristales fotónicos es interesante ya que se le dota de una cualidad que es altamente buscada para su inclusión en dispositivos optoelectrónicos. En particular, se puede llevar a cabo de dos maneras: infiltrando un polímero en la estructura que sea capaz de autosoportarse⁸ o fabricando la estructura directamente sobre un sustrato flexible. En el primer caso la inclusión de algún potenciador en PEDOT:PSS es una opción interesante, pero es de mayor complejidad ya que requiere de las condiciones óptimas para la realización de la solución a infiltrar y la selección del componente apropiado en el cual disolverlo para posteriormente procesarlo como lámina autosoportada. Una opción más viable es la de depositar el cristal fotónico sobre un sustrato flexible. Respecto al sustrato elegido hay un amplio rango a elegir, siendo un material de la familia de los elastómeros la opción más adecuada debido a la experiencia del grupo de investigación donde se realizó este trabajo.¹⁰

1.5 Motivación y objetivos del TFG.

A día de hoy, no existe ningún material con propiedades de cristal fotónico capaz de conducir cargas eléctricas y que además sea autosoportado y flexible. Sería un gran avance ya que se podría incluir fácilmente en dispositivos electrónicos que requiriesen algunas de estas propiedades.

Por todo lo expuesto con anterioridad el objetivo principal de este trabajo es mostrar un espejo de Bragg flexible y conductor por primera vez. El espejo de Bragg se fabricará con técnicas de procesamiento en solución y deposición por vía líquida lo cual facilita la elaboración debido a la rapidez del proceso. Se pretende aunar el concepto **estructura fotónica** (espejo de Bragg) que refleja una determinada longitud de onda del rango visible junto con la propiedad eléctrica de **conductividad**, a través de una infiltración de agentes que proporcionen portadores de carga para su movilidad y transporte a través de la estructura. Además se proporcionará al material la cualidad de **flexibilidad**, mediante la compatibilización de la deposición de las soluciones antes mencionadas en un sustrato **flexible**. Con todo ello obtendremos una aproximación particular de un espejo flexible conductor.

2. Materiales y métodos.

El propósito del capítulo es el de mostrar las herramientas que han sido empleadas para llevar a cabo este proyecto de Trabajo Fin de Grado. De esta manera se describen los métodos de síntesis de materiales y las técnicas empleadas tanto para su deposición en forma de lámina delgada como para la posterior caracterización de sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

2.1 Preparación de suspensiones de nanopartículas.

En este apartado se muestra la realización de las suspensiones de nanopartículas (NPs) a emplear para fabricar las monocapas y las estructuras fotónicas. Ambas estructuras han sido realizadas mediante técnicas sol-gel. Partiendo de una solución (sol) compuesta por óxidos inorgánicos y un disolvente líquido que puede ser agua o metanol y a partir de ello se busca la conversión a una red de partículas integradas (gel). En este caso se depositará el sol sobre un sustrato eliminando el excedente y dejando evaporar el solvente resultando así una capa uniforme del óxido inorgánico.

Las estructuras fotónicas se realizan depositando alternativamente sílice y titania, mientras que las monocapas se fabrican con la deposición de uno solo de los materiales. Las suspensiones son sometidas a un proceso de sonicación durante 15' para separar posibles cúmulos de NPs.

Este proceso consiste en la inmersión de la muestra (suspensión de nanopartículas) se introduce en un baño ultrasónico donde las ondas generadas destruyen los agregados y producen la que homogenización del sistema mediante la producción de microburbujas.

2.1.1 Suspensiones de nanopartículas de dióxido de silicio.

Las soluciones de NPs de sílice se realizan diluyendo una suspensión comercial LUDOX® TMA, Sigma-Aldrich (nº de referencia 483095) al 34% en peso en metanol hasta una concentración del 3%. Las partículas son esféricas y poseen un tamaño de 30 nm de diámetro lo cual es una condición necesaria para la transparencia y evita la aparición de efectos de dispersión difusa de la luz.

2.1.2 Suspensiones de nanopartículas de dióxido de titanio.

En este caso se parte de una disolución al 22.25% en peso, sintetizada por el grupo de Materiales Ópticos Multifuncionales por un método de síntesis hidrotermal, que se diluye en metanol, como en el caso anterior, hasta alcanzar una concentración de 4%. Las NPs de TiO_2 se agrupan formando estructuras irregulares esféricas de un tamaño aproximado de 7 nm, evitando el efecto de *scattering*. Poseen, al igual que en el caso de la sílice, una gran capacidad para apilarse secuencialmente sin necesidad de tratamiento térmico formando capas.

2.2 *Spin-coating*.¹¹

La deposición de las capas en este trabajo se lleva a cabo por *spin-coating*. Esta técnica, como se comentó en la introducción, es sencilla, económica y permite barrer multitud de parámetros en poco tiempo una técnica. Es una técnica basada en la fuerza centrífuga para realizar capas uniformes de poco espesor basadas, en nuestro caso, en titania y sílice sobre sustratos planos. Consta de varios pasos representados en la Figura 2.1:

- Deposición de la disolución sobre el sustrato. Se suele hacer con el sustrato en reposo. Para la primera capa se emplean 200 μL de la dispersión de NPs, mientras que ese volumen se disminuye a 150 μL para las capas subsecuentes.
- Aplicación de una rampa de velocidad (aceleración angular) que, en pocas décimas de segundo, hace que el sustrato alcance la velocidad angular deseada. En este caso es de 11340 rpm/s.
- Durante un tiempo determinado la alícuota depositada se extiende uniformemente sobre el sustrato debido a la fuerza centrífuga. Se desprende el sobrante quedando una capa delgada regular. Para la deposición de las capas de las distintas capas de NPs se usa una velocidad de 3000 rpm, mientras que para la infiltración la velocidad de rotación es de 1000 rpm.
- La evaporación tiene lugar durante todo el proceso; los componentes más volátiles se desprenden de la disolución, con lo que la concentración final de la muestra aumenta.

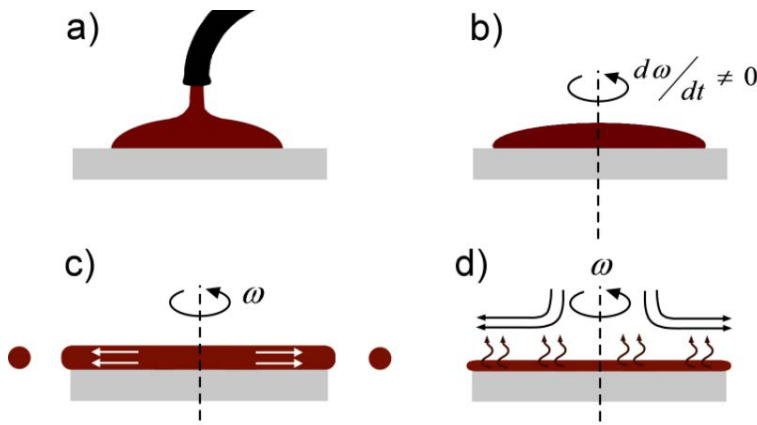


Figura 2.1: Diferentes etapas del proceso de *spin-coating*. Carlos Gonzales Lorenzo, ‘Fabricación de Películas Delgadas Por Spin-Coating’, 2009.

Este proceso se completa sometiendo la muestra a una temperatura elevada en un horno o estufa durante un tiempo determinado que puede variar desde minutos a horas. De esta manera se evapora el solvente remanente y se estabilizan las NPs.

El grosor de la capa depende de factores que se pueden controlar como la velocidad de giro o el tiempo de rotación, y de otros factores externos como la viscosidad de la muestra. En este caso la velocidad y la aceleración serán siempre la misma, luego el grosor de las capas dependerá principalmente de la concentración de NPs.

2.3 Poli(dimetilsiloxano).

En esta tesis se ha elegido este material para fabricar una lámina que sustente la estructura fotónica debido a su bajo coste y sus apropiadas cualidades comentadas en el capítulo introductorio. Denominado por sus siglas, PDMS, es un polímero del grupo de las siliconas. Perteneciente al grupo de los organosilicios, que son compuestos formados por la unión covalente de Carbono y Silicio. Su fórmula molecular es $(C_2H_6OSi)_n$ (Figura 2.2).

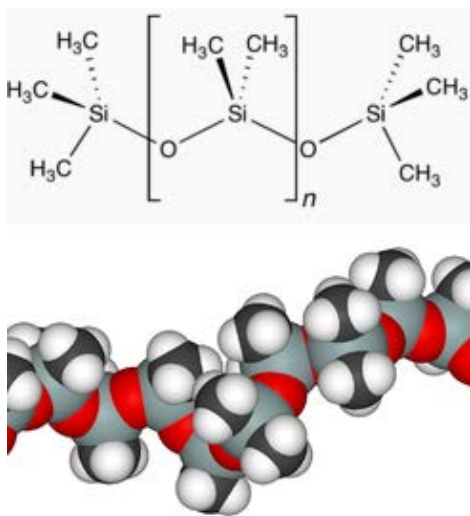


Figura 2.2: Forma estructural del PDMS

Es un material viscoelástico, es decir, a altas temperaturas o intervalos de tiempo elevados se comporta como un fluido de gran viscosidad. Mientras que a bajas temperaturas o intervalos de tiempo cortos se comporta como un sólido elástico que es lo que permitirá realizar sustratos flexibles que soporten las estructuras fotónicas que se depositarán en él.

Para la realización de la película autoportada de PDMS (Figura 2.3) es necesario mezclar en proporción 10 – 1 una base de silicona y un agente curante. Se deposita primero sobre un sustrato de vidrio y se somete a *spin-coating* para que se reparta uniformemente creándose una capa delgada regular.

Las muestras sólidas de PDMS presentan una superficie altamente hidrófoba, no permite la deposición de nada sobre ellas que contenga agua. Para ello hay que someter los sustratos a un proceso de plasma de oxígeno para lograr la adherencia de las capas de nanopartículas descritas anteriormente, como se verá en el apartado 5 de este capítulo. Estos previamente son fabricados mediante la técnica de *spin-coating* a 700 rpm quedando una fina lámina.



Figura 2.3: Lámina de Poli(dimetilsiloxano) empleada para realizar los sustratos flexibles.

2.4 Plasma de oxígeno.

En este caso se va a usar el plasma de oxígeno principalmente por dos funciones: limpieza y activación de superficie.

Para la realización de este proyecto ha sido utilizado el equipo Femto Diener versión 3 el cual origina un plasma de O_2 que se emplea para limpiar los sustratos de la materia orgánica residual del proceso de limpieza clásico. Para ello, primero se hace el vacío en la cámara, luego es inyectado el gas y por último se realiza una ventilación del sistema.

El paso más importante es el segundo, que será cuando el plasma, el cual se encuentra a una presión muy baja, actúe sobre la muestra.

El plasma de oxígeno es muy eficaz para limpiar superficies, sobre todo de componentes orgánicos como ceras o grasas, los iones atacan la superficie haciendo que

las impurezas enlacen con ellos (Figura 2.4). Como permanentemente se está haciendo el vacío las impurezas serán evacuadas quedando la superficie totalmente limpia libre de impurezas.

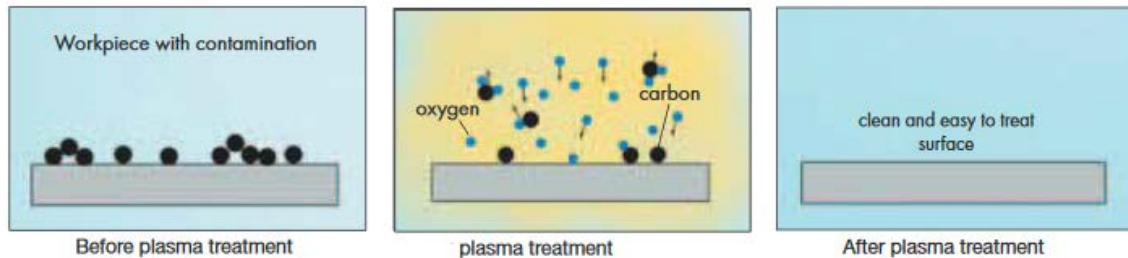


Figura 2.4: Limpieza de superficies con plasma de oxígeno.¹³

Otra de las aplicaciones es la activación (como se ha comentado en el apartado 2. PDMS). Es imposible depositar uniformemente una disolución con agua en una superficie hidrófoba. El método consiste en sustituir los agentes separantes de la superficie por iones de oxígeno. Se puede ver este fenómeno en la Figura 2.5:

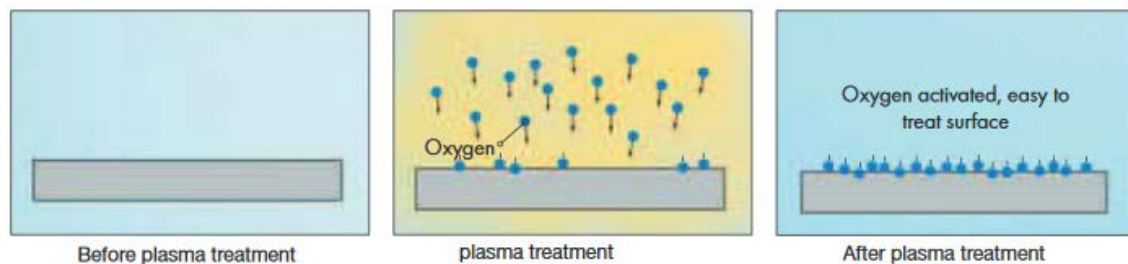


Figura 2.5: Proceso de activación.¹³

Quedando una superficie activada fácil de tratar. El resultado se puede observar en la Figura 2.6.



Figura 2.6: Ejemplo de superficies sin tratar y tratada.¹³

2.5 Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) con sal de litio.

Usado como agente infiltrado en la estructura mesoporosa para otorgar de conductividad a la muestra. El Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato), o más comúnmente llamado PEDOT:PSS, es un polímero conductor que admite la inclusión de potenciadores, llamados STEC por sus siglas en inglés (*ionic additives assisted stretchability and electrical conductivity*), para mejorar notablemente sus propiedades tanto mecánicas como eléctricas.

2.5.1 PEDOT:PSS.

Este polímero constituye la base de la infiltración y es el principal agente conductor del sistema fabricado. Es el resultado de la mezcla de dos ionómeros: el poli (3,4-etilenodioxitiofeno), que recibe el nombre de PEDOT, y un poliestireno sulfonado (sulfonato de poliestireno de sodio), PSS. En la Figura 0.7 se muestran las estructuras moleculares de ambos ionómeros.

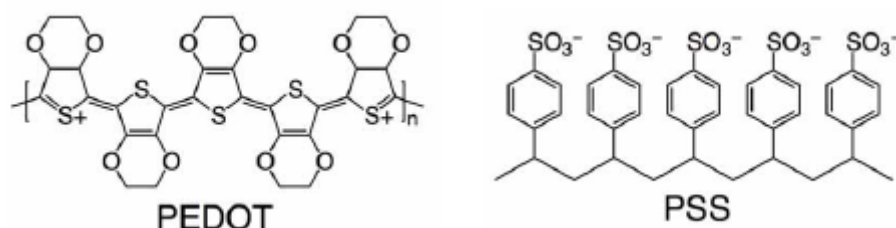


Figura 2.7: Estructuras moleculares del poli (3,4-etilenodioxitiofeno) y del sulfonato de poliestireno de sodio.⁸

Los dos compuestos se enlazan iónicamente lo cual se representa comúnmente con las siglas PEDOT:PSS (Figura 2.8).

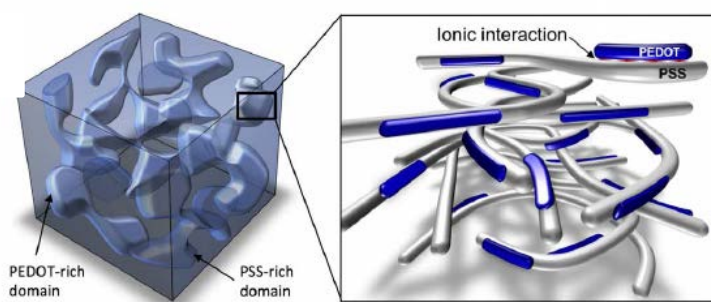


Figura 2.8: Ilustración de la morfología del PEDOT:PSS.⁸

Es una solución comercial de la empresa Sigma-Aldrich (nº de referencia 483095). Se encuentra al 1.3 % en peso en agua.

Este polímero tiene una conductividad de 3100 S/cm cuando no es sometido a tensión, y alcanza los 4100 S/cm sometido a una deformación del 100%. Si se somete a tensiones más elevadas se observa que, bajo una deformación del 600%, posee 100 S/cm, presentando una tensión de fractura en torno al 800%.⁹ Estos valores son inferiores a los de la mayoría de metales, pero en el rango de materiales posibles para realizar la práctica: transparentes, maleables... se encuentran entre los mejores.

En comparación con otro tipo de conductores transparentes, presentan valores de conductividad superiores a los alcanzados con los nanocables de plata aunque todavía se pueden mejorar con la inserción de aditivos. Hay multitud de potenciadores, como por ejemplo la sal de bis(trifluorometano)sulfonímda de litio que ha sido el agente escogido para ser infiltrado en el PEDOT:PSS y del que se habla en el siguiente apartado. En los próximos años se espera que se invierta en la investigación sobre este material y se descubran nuevos potenciadores que den lugar a mejorar todavía más las cualidades del polímero.

2.5.2 Sal de bis(trifluorometano)sulfonímda de litio.

Posee una conductividad de 608 S/cm, una de las más altas en este tipo de STECs. Las propiedades mecánicas vienen dadas por un módulo de Young de 55 MPa (cociente entre tensión ejercida y deformación) y una deformación máxima por tensión del 133%.⁸ Su fórmula química es la siguiente (Figura 2.9).

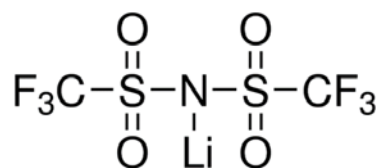


Figura 2.9: Estructura molecular de la sal de bis(trifluorometano)sulfonímda de litio.

La disolución de PEDOT:PSS + STEC se realiza con un 45.5 wt% de STEC. Se somete a un proceso de sonicación y posteriormente en un agitador magnético a un proceso de agitación y calentamiento. El resultado final viene representado en la Figura 2.10:

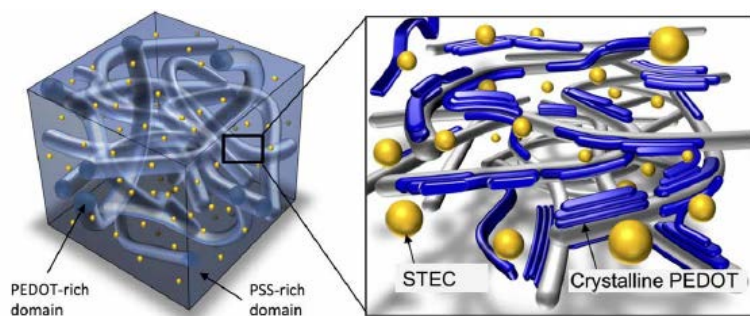


Figura 2.10: Ilustración de la morfología del PEDOT:PSS con el STEC ya insertado.⁸

2.6 Microscopio electrónico de barrido.

La microscopía electrónica de barrido, llamada habitualmente SEM por sus siglas en inglés (*Scanning Electron Microscopy*), proporciona información microestructural, morfológica y de composición química en escala microscópica.

Un microscopio electrónico usa electrones en vez de fotones para formar las imágenes. Permite alcanzar mejor resolución para pequeñas estructuras ya que la longitud de onda de los electrones es menor que la de la luz visible.

A diferencia del Microscopio Electrónico de Transmisión (conocido como TEM por sus siglas en inglés), donde la imagen se obtiene por los electrones que pasan a través de una fina lámina de muestra, el SEM funciona por la interacción electrón-materia (Figura 2.11). Consiste en un haz de electrones que barre la superficie de la muestra, la cual reemite otros electrones. Estos son analizados por sensores que reconstruyen la muestra.

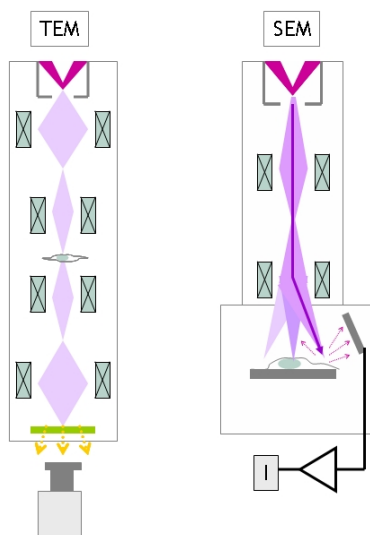


Figura 2.11: Comparación TEM y SEM.

El funcionamiento es el siguiente: los electrones se aceleran por un campo eléctrico y se enfocan mediante lentes condensadoras haciendo que el haz sea lo más fino posible. Con unas bobinas deflectoras se barre el haz sobre la muestra. Cuando los electrones inciden en la muestra se pueden producir diferentes interacciones: hay electrones que rebotan en la muestra, pueden aparecer electrones secundarios (los electrones del haz ceden parte de la energía a la muestra que propia que otro electrón salga despedido) o producir rayos X. La mayoría de SEM se producen con los electrones secundarios.

Microscopios SEM que han sido utilizados:

- Hitachi S5200: del año 2001 su resolución máxima (a 30 kV) es de 0.5 nm. Rango de voltaje 0.1 – 30 kV. Tiene detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados.
- Hitachi S4800: cañón de emisión de campo de cátodo frío y voltaje de 0.5-30 kV, resolución de 1 nm a 15kV. Dotado de analizador EDX Bruker-X Flash-4010 con una resolución de 133 eV y detector con portamuestras para trabajar en modo transmisión.

Las imágenes con el microscopio Hitachi S5200 fueron obtenidas en el CITIUS, mientras que las imágenes con el microscopio Hitachi S4800 se obtuvieron en el ICMSE.

2.7 Espectrofotómetro Bruker IFS-66 FTIR.

La reflectancia especular es caracterizada con un espectrofotómetro de transformada de Fourier unido a un microscopio. Los espectros de reflectancia proporcionan información acerca de la zona en la que se encuentra el pico de Bragg que indica la región en la que

se encuentra la banda prohibida, que caracteriza al cristal. El modelo de espectrofotómetro es el Bruker. IFS-66 FTIR y el microscopio es el Bruker Hyperion. El rango completo de medida va desde 450 a 2500 nm y se dispone de una sección de medida de 1 mm² aproximadamente.

En la Figura 2.12 se muestra un esquema del funcionamiento del sistema

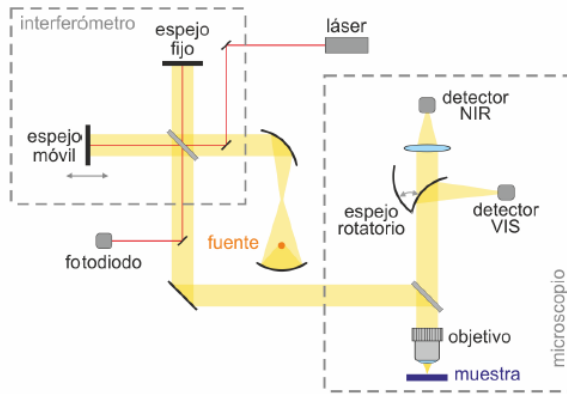


Figura 2.12: Esquema del funcionamiento del espectrofotómetro de transformada de Fourier Bruker IFS-66 FTIR.¹⁴

2.8 Cary 5000

Para realizar una caracterización espectrofotométrica completa en un rango amplio del espectro se dispone de un espectrofotómetro Cary 5000 con una esfera integradora. De esta forma se obtienen los valores de reflectancia y la transmitancia de la muestra. En particular se midieron la reflectancia total (R_T), reflectancia difusa (R_D), transmitancia total (T_T) y transmitancia difusa (T_D). De estas medidas se pueden obtener la reflectancia especular (R_S) y la transmitancia balística (T_B) sabiendo que:

$$R_D + R_S = R_T$$

$$T_D + T_B = T_T$$

Estos valores corresponden a la caracterización óptica de la muestra y dan una idea de la calidad óptica de esta. Un cristal fotónico de alta calidad óptica debe poseer una elevada transparencia, para lo cual las magnitudes difusas deben ser mínimas.

La absorbancia es la fracción de luz incidente que es absorbida por un cuerpo, luego la suma con la reflectancia y la transmitancia total debe ser la unidad.

$$A = 1 - (T_T + R_T)$$

Para realizar las medidas se acopla un módulo de esfera integradora que recoge los haces difractados (o transmitidos) en todas las direcciones. Un esquema del proceso se presenta en las siguientes imágenes:

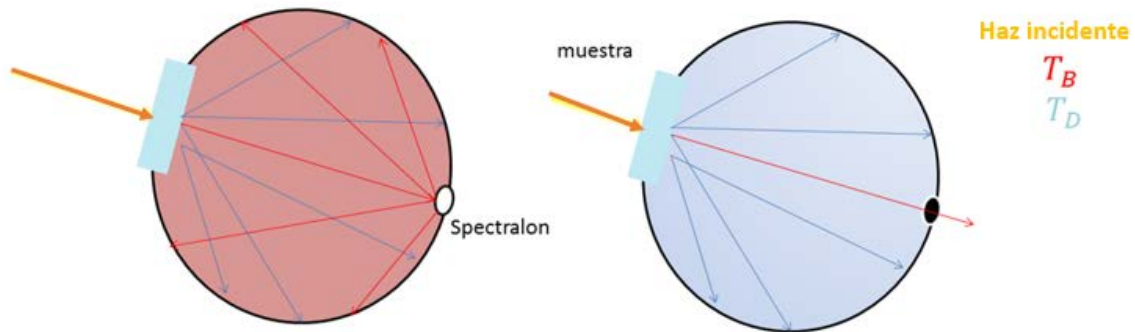


Figura 2.13: Representación esquemática de la medida de la transmitancia total (izquierda) y difusa (derecha).

Para la medida de la transmitancia total el haz atraviesa la muestra y proyecta los haces difractados sobre la esfera y la balística sobre el spectralon (Figura 2.13 izquierda). Este es un material con una reflectancia difusa muy alta, luego el haz que llegue a él es dispersado por toda la esfera, lo que hace posible la medida de la balística junto con la difusa. Para medir solo la difusa basta con quitar el spectralon, por lo que el haz que es proyectado en la normal de la muestra sale de la esfera sin ser medido (Figura 2.13 derecha).

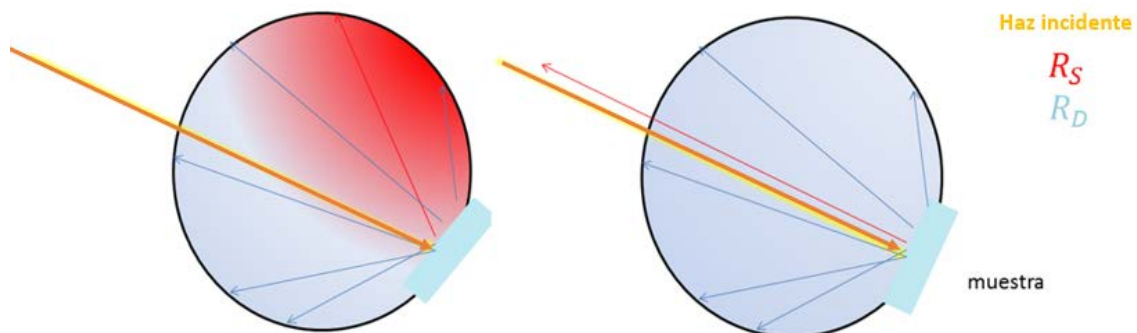


Figura 2.14: Representación esquemática para la medida de la reflectancia total (izquierda) y difusa (derecha).

Para la medida de la reflectancia difusa la muestra es colocada de forma que forme 90° con el haz incidente. La reflexión especular sale de la esfera por el mismo camino que marca el haz incidente y no es medido (Figura 2.14 derecha). Para medir la reflectancia total hay que rotar la muestra unos grados para que la especular sea recogida por la esfera y se mida junto con los demás haces difractados (Figura 2.14 izquierda).

2.9 Evaporación de oro.

Para medir la conductividad de las muestras con un multímetro es necesario tener unos contactos ideales. Para aproximarse lo más posible a ello se realiza una máscara de oro en las muestras dejando una franja de 0.6 cm. La deposición de oro será de 60 nm de espesor. Para ello se utiliza el Sistema de evaporación térmica experimentación HV UNIVEX 250.¹⁵ El resultado viene dado en la Figura 2.15.

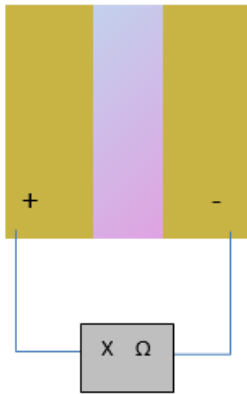


Figura 2.15: Máscara de deposición de oro sobre sustrato.

3. Resultados.

3.1 Monocapas.

Este capítulo presenta los primeros resultados experimentales. Se hace una aproximación a las estructuras fotónicas con la fabricación de monocapas de sílice y titanio sobre dos tipos de sustrato: uno rígido (vidrio) y otro flexible (PDMS). Las muestras son caracterizadas en un espectrofotómetro a fin de ver su respuesta óptica frente a un haz incidente. Se emplea un rango amplio de longitudes de onda comprendido entre 350 y 1600 nm para estudiar la reflectancia (R) y transmitancia (T), tanto difusa como total.

3.1.1 Monocapas de sílice sobre vidrio.

Las estructuras de sílice se realizan depositando 3 capas sobre los sustratos de vidrio mediante la técnica de *spin-coating* a una velocidad angular de 3000 rpm con una rampa de aceleración de 11340 rpm/s. La concentración de la solución es del 4% en peso de sílice sobre metanol.

Las nanopartículas se depositan formando una lámina delgada. En la siguiente imagen (Figura 3.1) se puede ver una muestra de la sección transversal de estas:

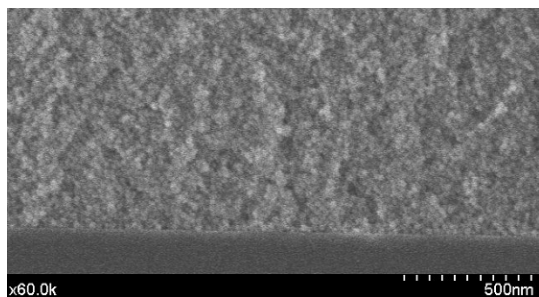


Figura 3.1: Fotografía hecha mediante SEM de la sección transversal de monocapas de sílice depositadas sobre vidrio.

La muestra no dispersa apenas luz tal y como se muestra en la Figura 3.2. La suma de la R y la T totales es muy próxima a la unidad, ya que apenas hay absorción en la muestra.

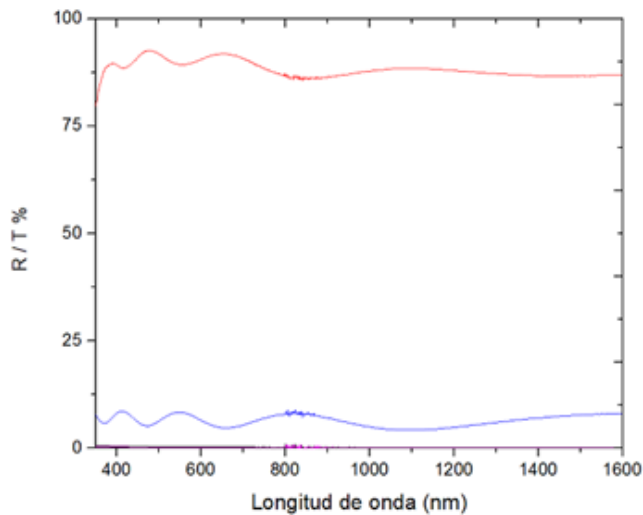


Figura 3.2: Espectrofotometría de una muestra de 3 capas de SiO_2 sobre un sustrato de vidrio. Se puede observar la T difusa (negro), la T total (rojo), la R total (azul) y la R difusa (rosa).

Se puede apreciar un espectro que presenta oscilaciones de lámina delgada en el rango visible. Estas oscilaciones corresponden al cambio brusco de constante dieléctrica entre los materiales que atraviesa el haz: aire, óxido de silicio (o de titanio) y vidrio. Para longitudes de onda mayores, estas oscilaciones se alargan y se atenúan llegando a mantenerse un valor de reflectancia casi constante.

3.1.2 Monocapas de titania sobre vidrio.

Al igual que en el caso anterior, se realiza una estructura de 3 capas de titania sobre vidrio usando la misma técnica explicada anteriormente. La concentración inicial de titania será del 3% en peso.

Se puede observar en la imagen siguiente (Figura 3.3) el resultado final de las monocapas en la fotografía que se realizó a través del SEM a partir de la sección transversal de la muestra.

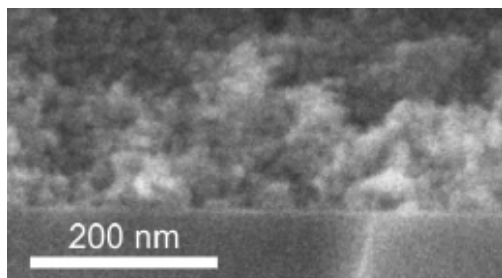


Figura 3.3: Fotografía hecha mediante SEM de la sección transversal de monocapas de titania.

A continuación (Figura 3.4) se presentan las medidas de la caracterización óptica de la muestra de titanio sobre vidrio:

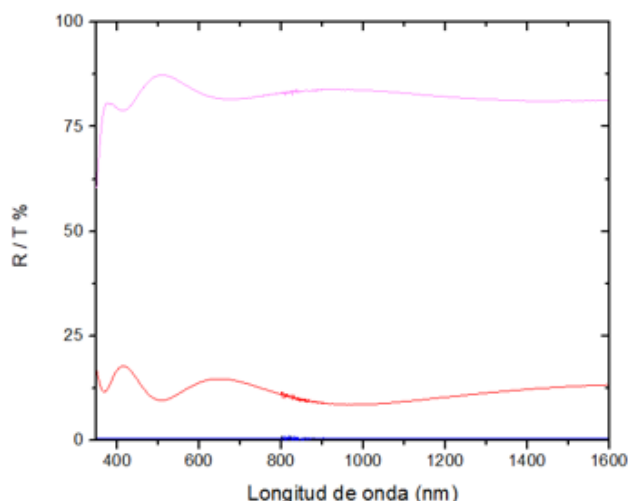


Figura 3.4: Espectrofotometría de una muestra de 3 capas de TiO_2 sobre un sustrato de vidrio. Se puede observar la R difusa (negro), la R total (rojo), la T difusa (azul) y la T total (rosa).

Al igual que para la sílice, se observan oscilaciones de lámina delgada en el visible, sobre los 430 nm, aunque de baja intensidad, no llega al 20% de reflexión.

Ambas muestras presentan una reflexión muy tenue: menor del 12% para la sílice y del 20% para la titanio. Esto se debe a que las capas formadas por un mismo material (mismo coeficiente de refracción) y el aire, reflejan un porcentaje pequeño de la luz incidente. En capítulos posteriores se realiza la misma aproximación con diferentes estructuras fotónicas, que varían periódicamente su coeficiente de refracción, dando lugar a picos de mayor intensidad.

3.1.3 Monocapas sobre sustrato flexible (PDMS).

Para proporcionar flexibilidad a las muestras, se opta por depositar las monocapas sobre un sustrato maleable, concretamente el Poli(dimetilsiloxano), el cual fue descrito en el capítulo de Materiales y Métodos.

La deposición de las monocapas se realizó con el procedimiento habitual descrito anteriormente.

Una vez realizada la espectrofotometría se comparan (Figura 3.5) las R y las T totales tanto de las muestras depositadas sobre vidrio como sobre PDMS, a fin de ver cómo influye el tipo de sustrato en la respuesta.

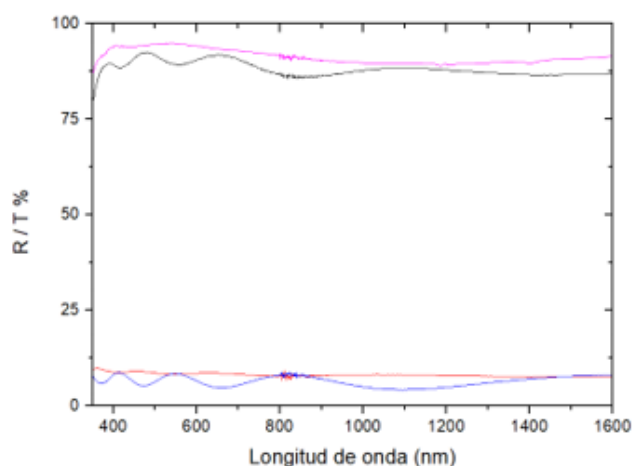


Figura 3.5: Espectrofotometría de una muestra de 3 capas de SiO_2 sobre vidrio y sobre PDMS. Se puede observar la R total (azul, para el vidrio; rojo, para el PDMS) y la T total (negro, para el vidrio; rosa, para el PDMS).

Se observa en la gráfica como en las muestras sobre PDMS las oscilaciones tanto de la R como de la T se ven atenuadas. Los picos de la sílice, en particular son muy débiles, luego en la muestra sobre PDMS apenas se aprecian. Esto se debe principalmente al poco contraste entre sus índices de refracción (n). Para el vidrio $n=1,52$ mientras que para el PDMS $n=1,42$, el cual es muy similar al de la sílice.

Las monocapas de sílice de la segunda muestra (PDMS) son bastante más delgadas que en la primera (vidrio), esto explica la ausencia casi total de oscilaciones en el espectro.

Para la titania (Figura 3.6), los picos en su espectro son más pronunciados y se siguen apreciando en las capas sobre el sustrato flexible, aunque se sigue observando una pequeña atenuación provocada por lo comentado anteriormente.

Uno de los puntos a tener en cuenta es la posición de los picos; estos no cambian dependiendo del sustrato. No sufren desplazamientos al infrarrojo o al ultravioleta. Es una característica importante debido a que, cuando se tiene una estructura fotónica con un pico de Bragg a una determinada frecuencia, es conveniente que esta no cambie dependiendo del sustrato elegido.

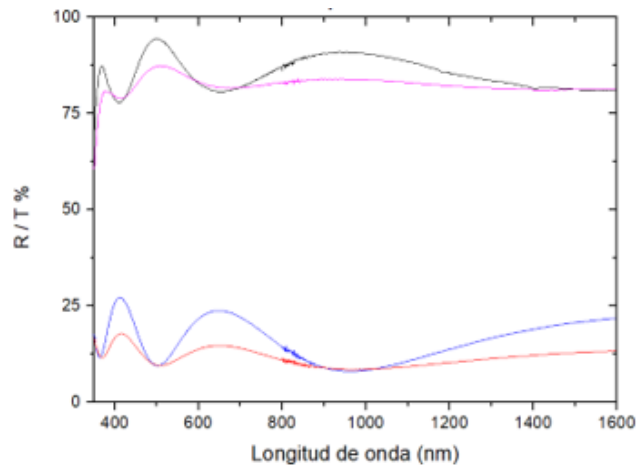


Figura 3.6: Espectrofotometría de una muestra de 3 capas de TiO_2 sobre vidrio y sobre PDMS. Se puede observar la R total (azul, para el vidrio; rojo, para el PDMS) y la T total (negro, para el vidrio; rosa, para el PDMS).

En cuanto a la absorptancia es casi inexistente, al igual que para el vidrio, lo cual concuerda con lo esperado ya que la sílice y la titania son transparentes en el visible. Es un dato muy positivo para futuras infiltraciones ya que estas sí absorberán parte de la radiación incidente en las muestras y será conveniente medirlo, para lo cual es importante que los sustratos interfieran lo mínimo posible en ello.

3.1.4 Conclusiones.

En este capítulo se ha hecho una primera aproximación a estructuras de monocapas de sílice y titania. Se han caracterizado las muestras ópticamente y comparado los espectros de las muestras sobre sustratos rígidos de vidrio y maleables de PDMS. Mediante la observación de sus cualidades se confirma que tienen una gran calidad óptica. No presentan luz difusa a través de ellas dada su transparencia. El PDMS amortigua las oscilaciones de lámina delgada. Si bien esto es bastante apreciable en las monocapas debido a su baja intensidad en los picos, para las estructuras fotónicas que se muestran en el capítulo siguiente, apenas supondrá un leve atenuamiento.

3.2 Estructuras fotónicas.

En este capítulo se presenta la fabricación de espejos de Bragg, es decir, el cristal fotónico definido en el capítulo introductorio de la memoria. Es el grueso de la experiencia, ya que es el principal elemento sobre el que se trabaja y a partir del cual se estructura el resto de características.

Su fabricación se lleva a cabo mediante la técnica de *spin-coating*, seguido de un proceso de secado en horno.

Se presenta el estudio de la dependencia de la respuesta óptica con el número de capas que conforman la estructura y con el grosor de estas. Para ello se dispone de diferentes estructuras fotónicas que serán sometidas a una caracterización a fin de ver sus reflectancias y transmitancias. Se estudiarán la posición de los picos de Bragg, λ_B , así como su dependencia con el número de capas y el grosor.

Finalmente se deposita el cristal fotónico sobre el sustrato maleable, el PDMS, mencionado en capítulos anteriores, formándose así el denominado espejo flexible.

3.2.1 Dependencia con el espesor.

Diseñando cuidadosamente las estructuras se puede modificar la posición de λ_B mediante el control del espesor de las capas. El espesor es directamente proporcional a la velocidad de rotación del *spin-coater*. La fuerza centrífuga es la encargada de extender uniformemente la solución. A más velocidad angular, mayor es la fuerza centrífuga que esparce la muestra sobre el sustrato y menor el espesor de las capas.

Siguiendo la Ecuación (3) se comprueba la dependencia del coeficiente de refracción efectivo de un cristal fotónico es dependiente de su grosor.

Los coeficientes del SiO_2 y del TiO_2 son 1.27 y 1.74, respectivamente. Al ser ambas magnitudes >1 , conforme aumente el grosor de las láminas, aumentará el índice de refracción efectivo de la estructura.

El pico de Bragg fue definido en el capítulo introductorio mediante la Ecuación (2).

Se espera una dependencia directa entre el grosor de las capas y la posición del pico.

A continuación (Figura 3.7) se comparan diferentes muestras, realizadas a diferentes velocidades angulares en el *spin-coater*.

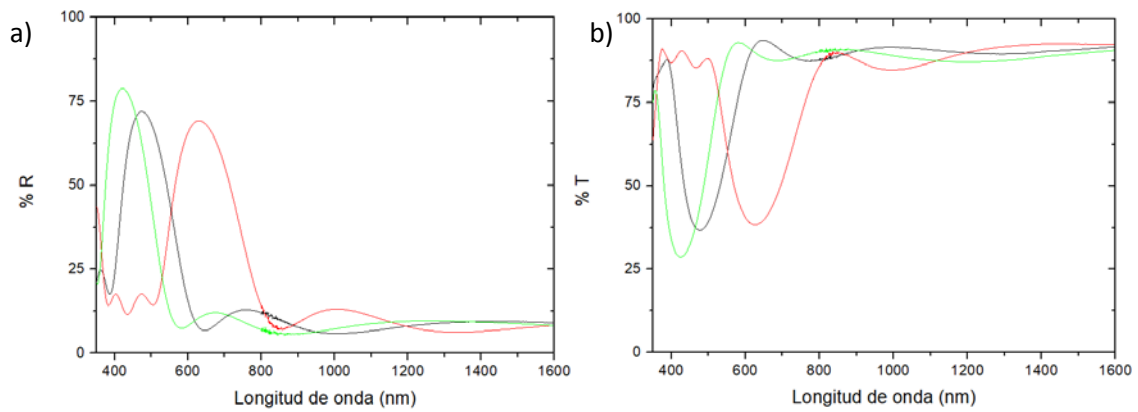


Figura 3.7: Cristales fotónicos compuestos de 7 capas realizados a velocidades de 1500 rpm (rojo), 3000 rpm (negro) y 4500 rpm (verde). a) Reflexión total b) Transmitancia total.

En las siguientes fotografías se muestran los cristales fotónicos fabricados (sobre sustrato de vidrio) que han sido caracterizados ópticamente.

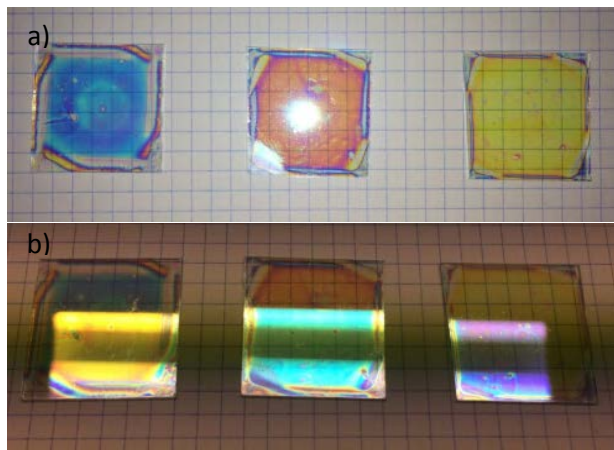


Figura 3.8: Muestras de 3 cristales fotónicos hechos con 7 capas a (ordenados de izquierda a derecha) 1500 rpm, 3000 rpm y 4500 rpm. a) apreciación de la transmitancia b) apreciación de la transmitancia y reflectancia.

Realizando un primer estudio sobre la reflectancia (Figura 3.8 b) se ve como el primer cristal fotónico ($\omega = 1500$ rpm) refleja un color amarillento anaranjado, correspondiente a longitudes de ondas cercanas al infrarrojo en el visible. En el espectrómetro se ve el pico de Bragg para 630 nm, que corresponde a esta reflexión de luz. Para el segundo cristal ($\omega = 3000$ rpm) se aprecia la reflexión de un color azulado verdoso, más centrado en el rango visible. Para esta muestra tenemos $\lambda_B = 490$ nm. Para la última estructura fotónica ($\omega = 4500$ rpm), se observa que refleja en un color azul violeta. Es la más próxima al ultravioleta y tiene un pico de Bragg de 420 nm.

Las muestras poseen una gran calidad óptica y permiten formar imágenes a través de ellas al tener muy poca magnitud difusa.

Centrando la atención en la transmitancia se evidencia que la luz que no se refleja, se transmite. Esto da lugar a que el color reflejado sea el complementario del transmitido (Figura 3.8 a). En la primera muestra si se suprime del espectro total la longitud de onda correspondiente a $\lambda_B = 630 \text{ nm}$ se transmitirá el espectro entero menos esa longitud concreta, dando lugar a que se observen tonos azulados transmitidos a través de la muestra. Con las demás muestras ocurre lo mismo: en la segunda se refleja un tono verdoso y su complementario es rojo y en la última muestra se refleja el violeta y se transmite el amarillo.

3.2.2 Dependencia con el número de capas.

Se fabrican 3 muestras a $\omega = 3000 \text{ rpm}$ con diferente número de capas: 3, 5 y 7. Siendo sometidas a un proceso de caracterización para comparar su reflectancia y transmitancia (Figura 3.9).

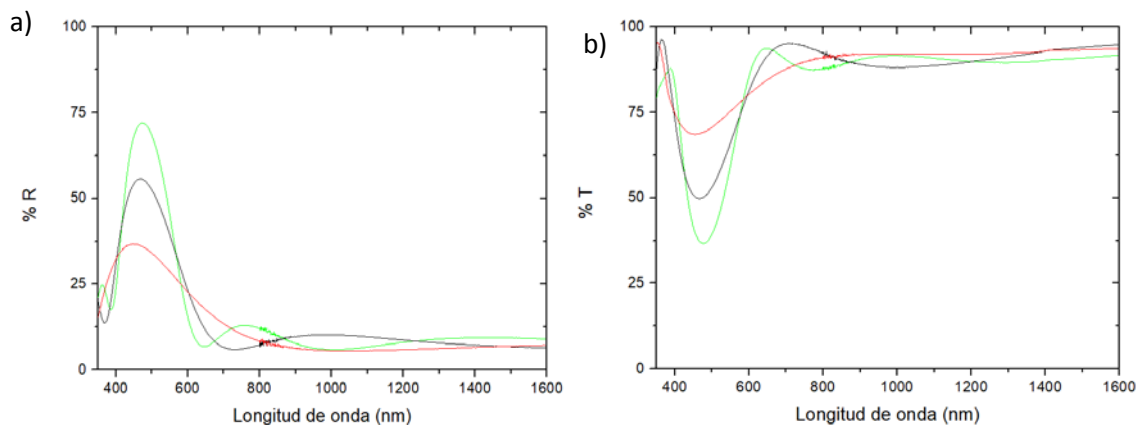


Figura 3.9: Cristales fotónicos realizados con una velocidad angular $\omega = 3000 \text{ rpm}$, que poseen: 3 capas (rojo), 5 capas (negro) y 7 capas (verde). a) Reflexión total b) Transmitancia total.

Se observa como para 3 capas apenas se refleja como máximo un 35 % de la luz incidente, aumentando para la siguiente muestra, 5 capas, hasta un valor cercano al 55 %. Por último, para una estructura de 7 capas, que es la que se fabrica durante el resto del trabajo, se tiene un valor del 70 %.

En las siguientes fotografías (Figura 3.10) se muestran los diferentes sustratos estudiados anteriormente. Ordenados de menor a mayor número de capas. Hay una evidencia en la intensidad del pico de Bragg a simple vista. Para el primer sustrato, la

reflectancia es muy tenue haciendo casi translúcida totalmente la muestra. En cambio, para la última muestra se aprecia notablemente un color anaranjado, correspondiente a las longitudes de onda transmitidas. Para la reflectancia es un caso análogo, viéndose mucho más intensamente el color azulado, correspondiente a longitudes de onda comprendidas entre 470 – 490 nm, para estructuras con un mayor número de capas.

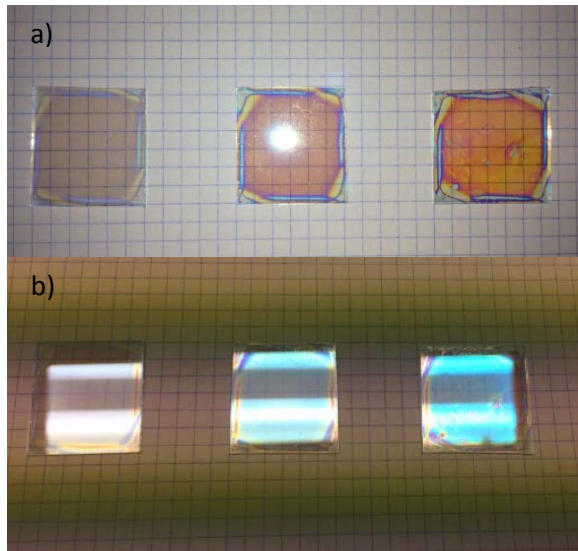


Figura 3.10: Muestras de 3 cristales fotónicos, realizados a $\omega = 3000$ rpm, con (ordenados de izquierda a derecha) 3, 5 y 7 capas. a) Apreciación de la transmitancia b) Apreciación de la reflectancia.

3.2.3 Cristal fotónico flexible.

Las muestras sobre sustratos de vidrio responden perfectamente a la luz incidente, pero no aportan maleabilidad. Para añadirle el factor de flexibilidad se depositan las capas, sobre el material maleable (PDMS) descrito en capítulos anteriores. Se caracteriza para ver su respuesta óptica. Los resultados están recogidos en la Figura 3.11:

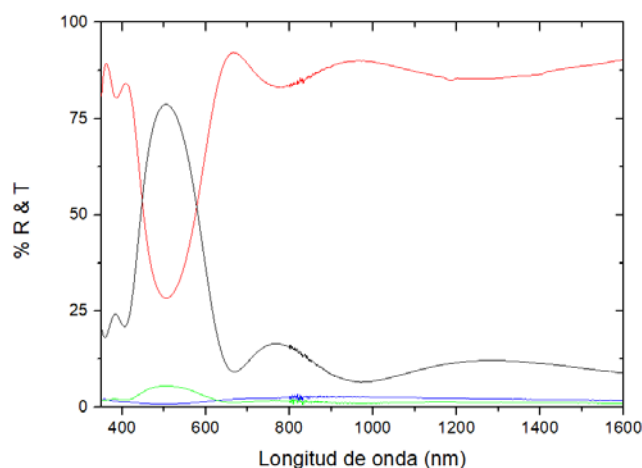


Figura 3.11: Espectrofotometría de un cristal fotónico de 7 capas realizado en spin coater ($\omega = 3000$ rpm) sobre PDMS: RT (negro), TT (rojo), RD (verde) y TD (azul)

Se observa un ligero aumento del 5% de la reflectancia difusa sobre el pico de Bragg. Puede ser debido al propio sustrato y a la deposición de las capas sobre él. Los sustratos de PDMS son más gruesos e irregulares que el vidrio, esto hace que las capas presenten ligeras anomalías que afecten a la reflectancia. A su vez hay que tener en cuenta que el PDMS tiene un índice de refracción ligeramente distinto al vidrio (1.52 y 1.42 para el vidrio y el PDMS, respectivamente).

El pico de Bragg se encuentra sobre los 510 nm, este será el punto de referencia para futuras infiltraciones que se realizarán en el capítulo siguiente. La absorción de la muestra es mínima, siendo la suma de la RT y la TT, prácticamente, la unidad.

3.2.4 Defectos: cometas y estriaciones.

Para caracterizar adecuadamente las muestras es necesario que haya una uniformidad en las capas. Conseguir esto es la base para realizar una buena aproximación a las estructuras fotónicas. Depende de varios factores, en este apartado se muestran los dos tipos de defectos más habituales y sus causas.

El más habitual son las estriaciones (más conocidas por su término en inglés, *striations*). Son ondulaciones orientadas radialmente en la capa como resultado de la rotación en el proceso de *spin coating*. Es causa del efecto Marangoni¹⁶. En cada capa hay gradientes de tensión superficial, que pueden originar fluctuaciones en la concentración de partícula suspendidas

Los cometas, por el contrario, son defectos más abruptos ocasionados por partículas mucho más grandes que las nanopartículas suspendidas de la solución empleada. Son una ruptura con forma circular irregular en la capa. El número de cometas aumenta notablemente para velocidades inferiores a 3000 rpm.

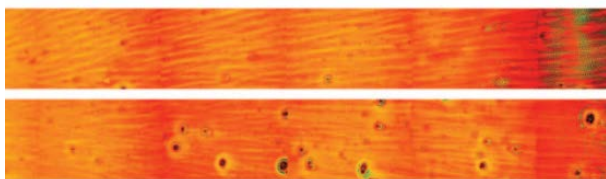


Figura 3.12: Imágenes de microscopía óptica de multicapas, donde la muestra de la parte superior se ha realizado a una aceleración de 11050 rpm s^{-1} y una velocidad de 2000 rpm , mientras que la muestra de la parte inferior se realizó con una aceleración de 1950 rpm s^{-1} a la misma velocidad.¹¹

Se observan claramente patrones de estriaciones en la estructura fotónica de mayor aceleración (Figura 3.12 imagen superior), mientras que para la de menor aceleración se observa una gran cantidad de cometas (Figura 3.12 imagen inferior). Se puede ver claramente como son pequeños agujeros en la capa, que ocasionan deformaciones y gradientes de concentración, al igual que sucede en una corriente de agua cuando se topa con un obstáculo, una roca por ejemplo.

3.2.5 Conclusiones.

Para realizar el espejo conductor flexible se ha optado por un cristal fotónico de 7 capas realizado vía *spin-coating* con una velocidad angular $\omega = 3000 \text{ rpm}$. Con estas elecciones, se consigue un pico de Bragg de intensidad suficiente (alrededor de un 70 %) para ser medido y caracterizado con precisión. Además, la reflexión está situada en el espectro visible del ojo humano, sobre los 500 nm , apreciándose a simple vista el color estructural tanto por reflexión como por transmisión.

Cerrando este capítulo cabe destacar que se ha conseguido desarrollar con éxito el pilar fundamental del proyecto: el espejo de Bragg flexible. En el capítulo siguiente se infiltrará el cristal fotónico para otorgarle un carácter conductor.

3.3 Infiltración de Espejos de Bragg con polímeros conductores.

Como se expuso en el capítulo introductorio, una de las ventajas de las estructuras fotónicas que se van a realizar es la presencia de poros. Las NPs se agrupan formando capas que otorgarán propiedades fotónicas (comentadas en el capítulo 2) y la porosidad. Se hará uso de esta cualidad para infiltrar una solución que le conceda nuevas propiedades al material, concretamente le proporcionará conductividad eléctrica.

Para realizar la infiltración se hace uso del procedimiento habitual de *spin-coating*, depositando una cantidad de 200 μl y sometiendo la muestra a una velocidad de 1000 rpm.

En este capítulo se caracterizan los espejos de Bragg una vez infiltrados y se comparan los resultados con los obtenidos en el capítulo anterior para el cristal fotónico sin infiltrar. Primero infiltra únicamente con Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato), comúnmente llamado PEDOT:PSS. Este le da una cierta conductividad, la cual se ve mejorada con la inclusión de una sal de litio. A continuación se realiza esta segunda infiltración (PEDOT:PSS más STEC) y se comparan con los resultados anteriores.

Un esquema del proceso de infiltración se muestra en la Figura 3.13, donde se muestra la estructura multicapa inicial y el resultado final una vez realizada la deposición de la solución a infiltrar.

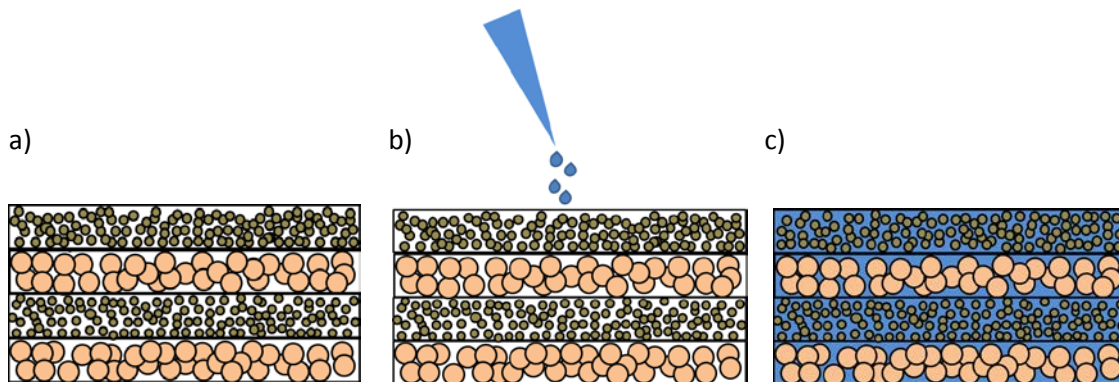


Figura 3.13: Esquema del proceso de infiltración debido a la porosidad de las capas. a) Estructura multicapa sin infiltrar. b) Proceso de infiltración: se añaden 200 μl de la solución a infiltrar y se somete a un proceso de spin coating a 1000 rpm. c) Estructura multicapa infiltrada.

3.3.1 PEDOT:PSS.

La primera infiltración se realiza con PEDOT:PSS y su caracterización óptica se presenta en la Figura 3.14:

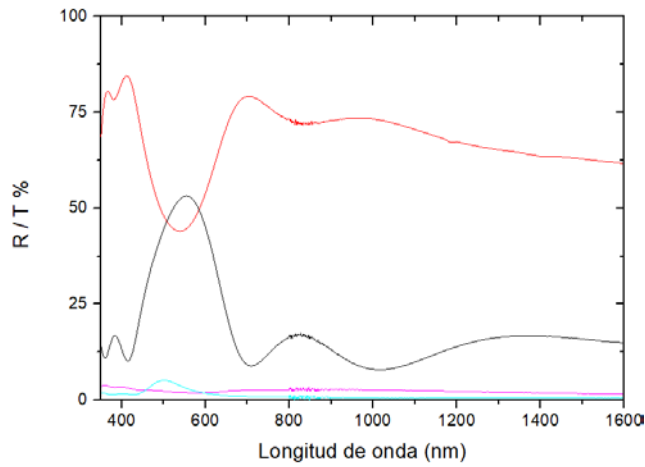


Figura 3.14: Espectrofotometría de una estructura multicapa infiltrada con PEDOT:PSS donde se muestra TT (rojo), RT (negro), TD (fucsia) y RD (celeste).

Se toma de referencia el espectro de la estructura multicapa sin infiltrar (hallado en el apartado 3.2.3 Figura 3.11) para realizar la comparación (Figura 3.15).

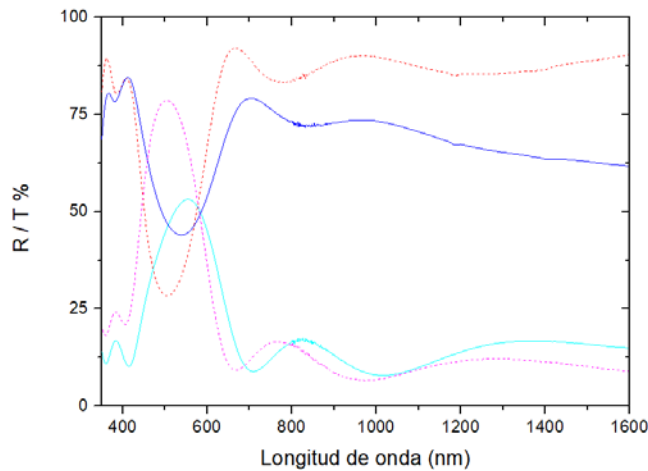


Figura 3.15: Comparativas de la transmitancia total: estructura fotónica infiltrada con PEDOT:PSS (línea continua azul) y sin infiltrar (línea discontinua roja) y de la reflectancia total: infiltrada (línea continua celeste) y sin infiltrar (línea discontinua rosa).

Se observa una disminución en la intensidad de los picos. El pico de Bragg de la muestra sin infiltrar alcanza más de un 75% de reflectancia total, mientras que con la infiltración alcanza un 55% a causa de la absorción del polímero infiltrado. Se aprecia un desplazamiento de unos 50 nm de los picos hacia longitudes de onda más largas. Cuando se supera el rango del visible sobre el infrarrojo se observa una disminución de la transmitancia, de forma casi lineal, de un 3% cada 100 nm.

Las magnitudes difusas se recogen en el siguiente gráfico (Figura 3.16), el cual es una ampliación de la Figura 3.15, para su mejor apreciación.

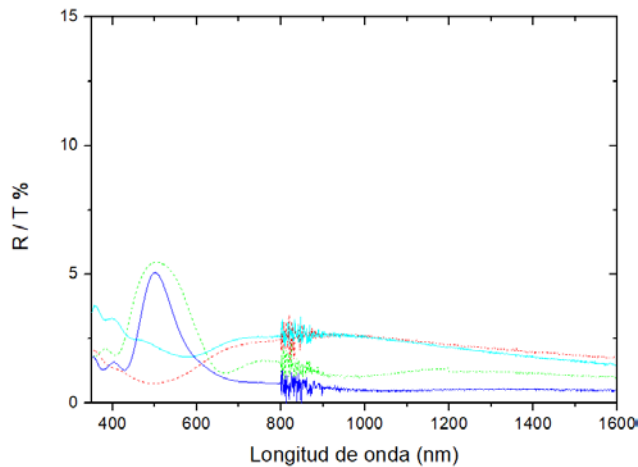


Figura 3.16: Comparativas de la transmitancia difusa: estructura fotónica infiltrada con PEDOT:PSS (línea continua celeste) y sin infiltrar (línea discontinua roja) y de la reflectancia difusa: infiltrada (línea continua azul) y sin infiltrar (línea discontinua verde).

A primera vista se observa como la reflectancia difusa de la muestra sin infiltrar es mayor que la de la infiltrada. Hay que remarcar que son muestras diferentes, no está hecha la infiltración sobre la misma estructura fotónica. El PEDOT:PSS es un producto que no añade componente difusa a la reflectancia y transmitancia. Crea una película transparente que absorbe una pequeña fracción de la luz incidente pero no difracta apenas los haces que inciden sobre él. Las diferencias que se aprecian en la espectrofotometría son debidas a defectos y variaciones leves de un cristal fotónico a otro.

Como conclusión de este apartado se muestra la gráfica de la absorbancia.

Los resultados del estudio se muestran en la Figura 3.17.

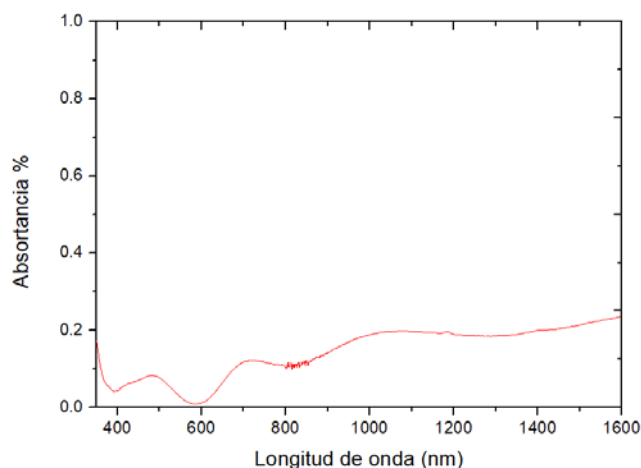


Figura 3.17: Absortancia en el espectro de la estructura multicapa infiltrada con PEDOT:PSS

Tal como se muestra el PEDOT:PSS es un polímero que apenas posee absorción en el visible sobre los 600 nm. Presenta variaciones alcanzando hasta un 10 % en los 500 nm. Para longitudes de onda más próximas al infrarrojo aumenta notablemente, sin estar exento de oscilaciones, hasta un valor cercano al 20 %.

3.3.2 PEDOT:PSS + STEC.

En este apartado se trata la infiltración final, es decir, el PEDOT:PSS en el cual se encuentra diluida una sal de litio que actúa como potenciador otorgándole una mejora de las propiedades eléctricas a la solución.

La realización de la suspensión coloidal es compleja debido a la baja solubilidad del STEC elegido en el PEDOT. El bis(trifluorometano)sulfonimide lithium salt es un compuesto altamente higroscópico y requiere de un largo periodo de mezclado para que se diluya totalmente en el solvente. Una vez realizada la mezcla en proporción 10 partes en masa de PEDOT por 1 de STEC será sometido, además del proceso habitual de sonicación, a 48 horas de agitación a 40 °C. En las siguientes imágenes se presenta una muestra infiltrada con PEDOT más STEC sometido a un proceso de agitación de 1 hora, la cual presenta una infiltración irregular al no estar disuelto el STEC completamente en el PEDOT:PSS (Figura 3.18 fotografías superiores) en comparación con otro sometido a 48 horas de agitación, el cual presenta una infiltración más limpia, sin grumos ni trazas sólidas (Figuras 3.18 fotografías inferiores). Es importante la correcta elaboración de la disolución final, ya que se busca que altere lo menos posible las propiedades ópticas del sistema.

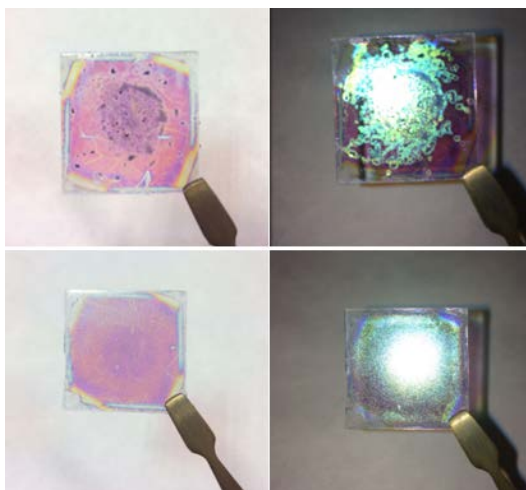


Figura 3.18: En la parte superior se muestra una infiltración mal realizada debido a la falta de homogenización en la solución. En la parte inferior infiltración bien hecha con el STEC completamente diluido.

Una vez realizada la infiltración correctamente, se procede a la caracterización óptica de la estructura multicapa infiltrada (Figura 3.19):

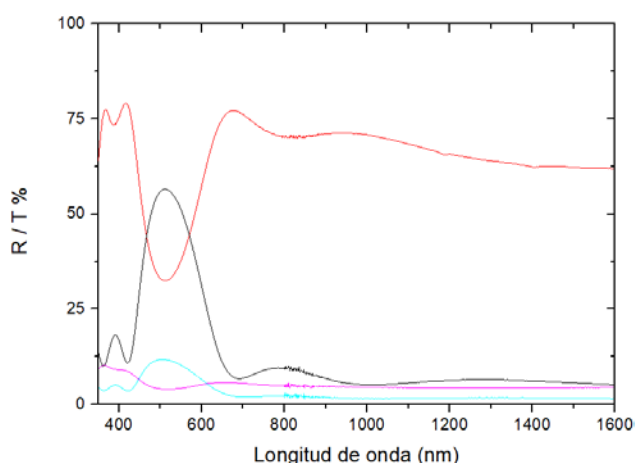


Figura 3.19: Espectrofotometría de una estructura multicapa infiltrada con PEDOT:PSS más STEC donde se muestra TT (rojo), RT (negro), TD (rosa) y RD (celeste).

A continuación, se procede a comparar los resultados del cristal fotónico infiltrado con PEDOT únicamente (Figura 3.14) e infiltrado con PEDOT más STEC (Figura 3.19). La comparación de R y la T totales viene recogida en la Figura 3.20:

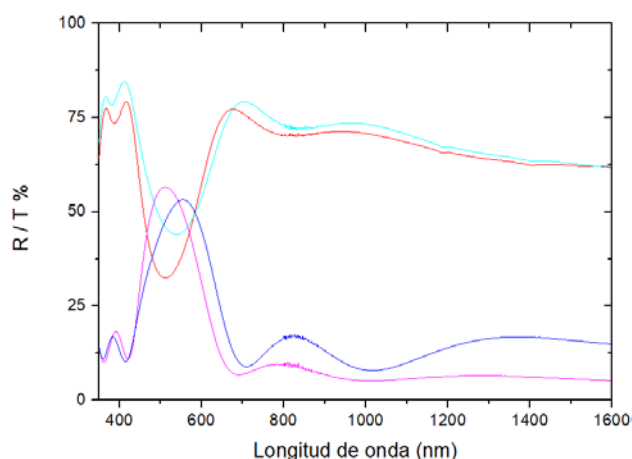


Figura 3.20: Comparativas de la transmitancia total: estructura fotónica infiltrada con PEDOT:PSS (celeste) y con PEDOT más STEC (rojo) y de la reflectancia total: infiltrada con PEDOT (azul) y con PEDOT más STEC (rosa).

Se observa valores más bajos tanto de la transmitancia como de la reflectancia en la muestra dopada con STEC debido a una mayor absorción con la inclusión de la sal de litio que se estudiará más adelante. Se atenúan las ondulaciones para longitudes de onda mayores, suavizando los picos. Hay un ligero desplazamiento de λ_B hacia el ultravioleta. A grandes rasgos, no se aprecian variaciones altamente significativas en cuanto a la posición e intensidad del pico de Bragg. Lo cual indica que se ha realizado una buena infiltración con una variación leve de las prestaciones ópticas de la muestra.

En la Figura 3.21 se comparan las magnitudes difusas, en la cual sí se aprecian diferencias entre ambas muestras. Principalmente, la que contiene la sal de litio presenta peor calidad óptica. Para la transmitancia difusa, los valores de la infiltración completa (PEDOT:PSS más STEC) superan en un 5% las del PEDOT y para la reflectancia la diferencia se encuentra en un rango entre 2 y 7% teniendo para el pico, visible, su máxima diferencia.

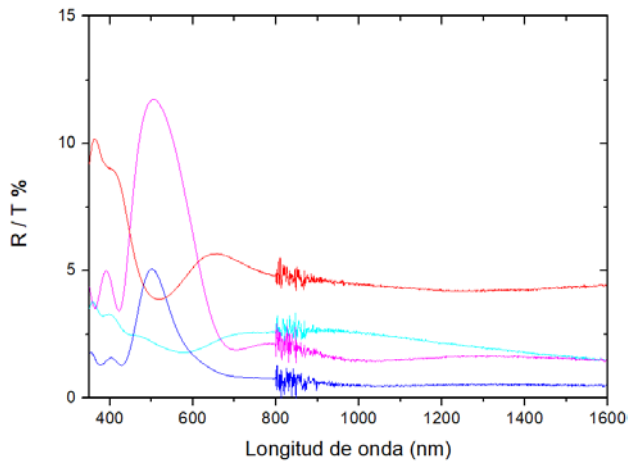


Figura 3.21: Comparativas de la transmitancia difusa: estructura fotónica infiltrada con PEDOT:PSS (celeste) y con PEDOT más STEC (rojo) y de la reflectancia difusa: infiltrada con PEDOT (azul) y con PEDOT más STEC (rosa).

Para finalizar, se expone la comparación de la absorbancia de la segunda muestra en la Figura 3.22:

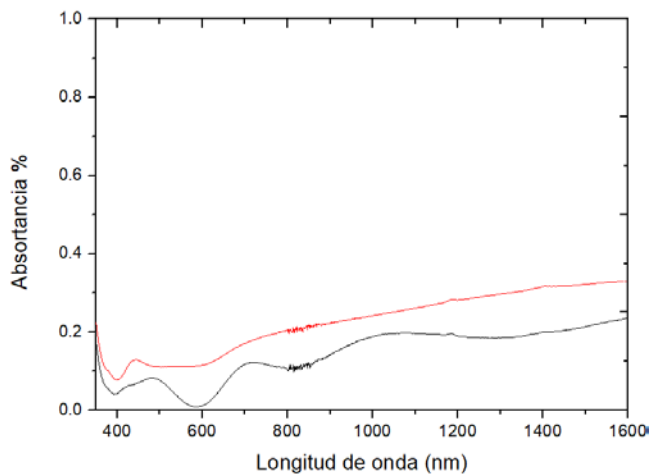


Figura 3.22: Absortancia PEDOT + STEC (rojo) y PEDOT (negro).

Es evidente a simple vista como la muestra que posee mayores agentes infiltrados presenta mayor absorción de luz. En el rango del visible, varía entre un 5 y un 15%, manteniéndose por encima del 20% para longitudes de onda mayores.

3.3.3 Conclusiones.

Una vez expuestos y desglosados las características ópticas del cristal fotónico infiltrado con el STEC, cabría cuestionarse si merece la pena o no, a fin de mejorar las propiedades conductoras del PEDOT, la pérdida de calidad óptica en el espejo, que esta, aunque leve, es significativa. El aumento tanto de la absorción como de las magnitudes difusas, aunque no es de una magnitud elevada, es reseñable y merecía una comparación y un estudio aparte. En el capítulo subsecuente se comprueba la mejora en el comportamiento eléctrico. Para discutir si compensa, o no, la inclusión de la sal de litio en el PEDOT.

3.4 Conductividad.

En este último capítulo se procede a caracterizar eléctricamente la muestra, a fin de ver si las infiltraciones realizadas en el capítulo anterior tienen el efecto conductor buscado o solo tienen incidencia en el aspecto óptico de las muestras multicapas.

Se realiza una máscara de oro, como se indica en el capítulo 0: Materiales y Métodos, a fin de tener contactos lo más cercano a la idealidad posible. Una vez realizada la deposición se procede a medir con el multímetro la resistencia de la franja sin oro, para finalmente dar los resultados de la resistencia por unidad de área.

Primeramente se obtienen las medidas del espejo infiltrado con PEDOT:PSS, para posteriormente comparar con la segunda infiltración de PEDOT más STEC.

3.4.1 Resultados.

Para la primera muestra infiltrada únicamente con PEDOT, después de una serie de medidas obtenemos el siguiente valor:

$$R = 997.0 \pm 0.5 \text{ k}\Omega$$

Para la segunda muestra obtenemos un valor mucho menor

$$R = 20.30 \pm 0.05 \text{ k}\Omega$$

Se puede observar una vez realizadas las medidas pertinentes, como la resistencia eléctrica que ofrece la segunda muestra es mucho menor que la primera. La resistencia del PEDOT es un 5000 % superior a la conseguida diluyendo la sal de litio en él.

Las dimensiones de las muestras se indican en la Figura 4.1:

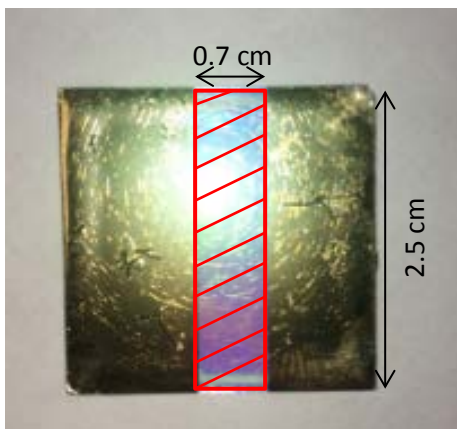


Figura 3.23: Sustrato objeto de medida. En rojo se encuentra indicado el área eficaz sobre el que se obtiene la medida.

En la imagen se muestra la máscara de oro, dejando al descubierto la sección de área 2.5 por 0.7 cm^2 . Se aprecian una serie de surcos o arañazos en estas capas. Esto se debe a las puntas del multímetro. Al realizar las medidas hay que tener sumo cuidado ya que es muy fácil perforar las finas capas de oro depositado, que son de 60 nm de espesor.

Por tanto en los sustratos donde se portan las estructuras multicapa infiltradas, después de depositar los contactos que sirven para realizar las medidas, se obtiene un área eficaz, S , de $1.75 \pm 0.16 \text{ cm}^2$.

Finalmente se concluye que los valores correspondientes a la resistividad de ambos cristales fotónicos infiltrados son los mostrados en la siguiente tabla:

Infiltración con PEDOT	$570 \pm 50 \frac{k\Omega}{\text{cm}^2}$
Infiltración con PEDOT + STEC	$11.6 \pm 1.1 \frac{k\Omega}{\text{cm}^2}$

Tabla 3.1: Medidas de la resistencia por cm^2 para las muestras a estudiar.

3.4.2 Conclusiones.

En un segundo estudio, mostrado en este capítulo, se observa la característica eléctrica concluyendo a favor de la muestra infiltrada con PEDOT más STEC de forma notable. Siendo 50 veces superior la conductividad con la inclusión de la sal de litio. En la Figura 3.24 se muestra una fotografía de la muestra medida despegada del sustrato de vidrio que la soportaba durante la medida.

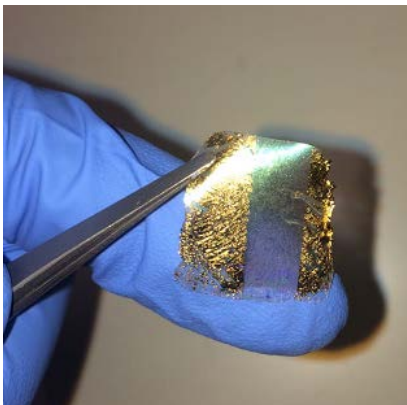


Figura 3.24: Muestra autosoportada después de la caracterización eléctrica.

4. Conclusión.

A lo largo de este TFG se ha hecho un recorrido por las diferentes etapas de creación y caracterización de un material novedoso: el espejo flexible conductor. Concluyendo en la realización de una aproximación válida para la fabricación de estos.

Se logró depositar un cristal fotónico de alta calidad sobre un sustrato flexible. Las propiedades ópticas del cristal fotónico se han situado en la zona del espectro electromagnético correspondiente al visible.

La infiltración controlada del polímero y sus aditivos ha sido realizada mediante la técnica de *spin-coating* lo que ha permitido obtener estandarizar el proceso para mantener la calidad óptica alta del material

La caracterización eléctrica de la muestra ha dado valores altos de conductividad para este tipo de materiales, hallando una gran mejora para la infiltración con la inclusión del STEC sobre el solvente base.

Se ha obtenido un material que incorpora la funcionalidad de un cristal fotónico, con una respuesta óptica en el visible y calidad óptica. Además, posee una alta flexibilidad y presenta baja resistencia por unidad de área al transporte eléctrico de cargas.

5. Bibliografía.

1. John, S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486–2489 (1987).
2. Yablonovitch, E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059–2062 (1987).
3. Castro Smirnov, J. R. Flexible Hybrid Nanostructures for Applications as Ultraviolet Radiation Protection Optical Filters José Raúl Castro Smirnov Mauricio Ernesto Calvo Roggiani Hernán Ruy Míguez García.
4. Pons, A., Juan, M. & Serra, A. M. IX ESCUELA DE INVIERNO J. J. GIAMBIAGI Parte B: De la nano a la macro escala: respuesta electromagnética de estructuras complejas SISTEMAS FOTÓNICOS MULTICAPA.
5. Sánchez-Sobrado, O., Calvo, M. E. & Míguez, H. Versatility and multifunctionality of highly reflecting Bragg mirrors based on nanoparticle multilayers. *J. Mater. Chem.* (2010). doi:10.1039/c0jm01508c
6. Li, Y., Calvo, M. E. & Míguez, H. Integration of Photonic Crystals into Flexible Dye Solar Cells: A Route toward Bendable and Adaptable Optoelectronic Devices Displaying Structural Color and Enhanced Efficiency. *Adv. Opt. Mater.* **4**, 464–471 (2016).
7. Hidalgo, N. Aplicaciones de láminas con mesoestructura controlada en cristales fotónicos. (2012).
8. Wang, Y. *et al.* A highly stretchable, transparent, and conductive polymer. *Sci. Adv.* (2017). doi:10.1126/sciadv.1602076
9. Lipomi, D. J. *et al.* Electronic properties of transparent conductive films of PEDOT:PSS on stretchable substrates. *Chem. Mater.* **24**, 373–382 (2012).
10. Calvo, M. E. & Míguez, H. Flexible and transferable one-dimensional photonic crystals based on polymer infiltrated nanoparticle multilayers. in **7713**, 771317–771318 (2010).
11. Calvo, M. E., Sánchez-Sobrado, O., Colodrero, S. & Míguez, H. Control over the Structural and Optical Features of Nanoparticle-Based One-Dimensional Photonic Crystals.
12. Gonzales Lorenzo, C. Fabricación de Películas Delgadas por Spin-Coating. (2009).
13. Diener. Plasma Technology. *Diener Electron. GmbH + Co. KG Talstr. 5 72202 Nagold Ger.* 43 (2007).
14. Jiménez Solano, A. Diseño de la Absorción y Emisión Ópticas de Nanomateriales en Entornos Fotónicos Controlados. (2017).

15. Sistema de experimentación HV UNIVEX 250 | UNIVEX | UNIVEX - Sistemas de experimentación / recubrimientos | Sistemas de vacío | Productos | Leybold. Available at: <https://www.leyboldproducts.es/productos/sistemas-de-vacio/univex-sistemas-de-experimentacion-recubrimientos/univex/1969/sistema-de-experimentacion-hv-univex-250?countryswitch=ES>. (Accessed: 21st May 2018)
16. © 1960 Nature Publishing Group. (1960).